

DOCKET NO: 2839-0072-0 PCT

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF:

Kazuo HATA, et al.

SERIAL NO.:

NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED:

HEREWITH

INTERNATIONAL APPLICATION NO.:

PCT/JP99/01833

INTERNATIONAL FILING DATE:

06 April 1999

FOR: CERAMIC SHEET AND METHOD OF PRODUCING CERAMIC SHEET

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119**  
**AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**Assistant Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO</u>	<u>DAY/MONTH/YEAR</u>
JAPAN	10/98631	10 APRIL 1998

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/JP99/01833. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,  
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.

Norman F. Oblon  
Attorney of Record  
Registration No. 24,618  
William E. Beaumont  
Registration No. 30,996

Crystal Square Five  
Fourth Floor  
1755 Jefferson Davis Highway  
Arlington, Virginia 22202  
(703) 413-3000

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

7/11  
PCT/JP99/01833

日本国特許庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

06.04.99

CATS

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出願年月日

Date of Application:

1998年 4月10日

REC'D. 31 MAY 1999

WIPO PCT

出願番号

Application Number:

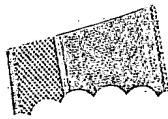
平成10年特許願第098631号

出願人

Applicant(s):

株式会社日本触媒

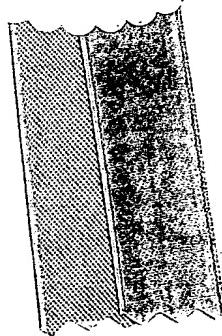
091445423



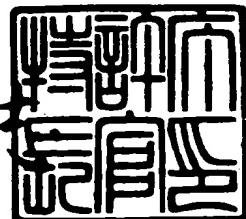
PRIORITY  
DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1999年 5月14日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office



佐山 建



出証番号 出証特平11-3028498

【書類名】 特許願

【整理番号】 00006097

【提出日】 平成10年 4月10日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B28B 1/30

【発明の名称】 セラミックシートおよびその製造方法

【請求項の数】 4

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 株式会社日本触媒内

【氏名】 秦 和男

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 株式会社日本触媒内

【氏名】 相川 規一

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 株式会社日本触媒内

【氏名】 ▲高▼▲崎▼ 恵次郎

【特許出願人】

【識別番号】 000004628

【郵便番号】 541

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

【氏名又は名称】 株式会社日本触媒

【代表者】 会田 健二

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008291

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 セラミックシートおよびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 照明光によるCCDカメラ画像取り込みと画像処理が可能なセラミックプレート検査機を用いてセラミックシートの不良箇所を検出するときに、該検査機で検出される不良箇所の数が画像処理で分割した1画面単位であるシートの30mm<sup>2</sup>平方の各領域で5点以下であることを特徴とするセラミックシート。

【請求項2】 面積が100cm<sup>2</sup>以上で厚さが0.3mm以下のジルコニアシートである請求項2記載のセラミックシート。

【請求項3】 固体電解質として使用される請求項1および2記載のセラミックシート。

【請求項4】 グリーンシートをセッターに載置して焼成するに当たり、グリーンシートとセッターとの間およびグリーンシートの上に、平均粒子径が0.1μm以上で5μm未満の球状セラミック粒子を含むグリーンシートまたはその仮焼体を設ける高品質セラミックシートの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はセラミックシートおよびその製造方法に関し、詳しくは異物・キズなどの不良箇所が少なく、表面全体にわたり均一な品質を有するセラミックシートおよびその製造方法に関する。

【0002】

本発明のセラミックシートは断熱性や電気絶縁性等に優れたものであり、例えばセンサー部品や燃料電池用の電解質膜あるいは焼成用セッター等、あるいはエレクトロニクス分野におけるハイブリッドIC回路基板等として極めて有用であるほか、その優れた耐熱性や耐摩耗性等を利用して耐熱・耐火ボード外板材や摺動部材など様々な用途に有效地に活用することができる。

## 【0003】

中でもジルコニアを主体とするセラミックシートは、その優れた機械的強度、韌性、耐摩耗性、耐薬品性、耐食性等を活用して各種構造材料、刃物、焼成用のセッター等に、またその優れた酸素イオン伝導性を利用して酸素センサー、湿度センサー等の固体電解質膜、更に燃焼電池用の固体電解質膜等としても有効に活用できる。

## 【0004】

## 【従来の技術】

セラミックシートは、通常、セラミック粉体に有機バインダー、溶剤および必要に応じて可塑剤、分散剤などを添加し、混練して得られるスラリーをドクターブレード法、カレンダーロール法や押出し成形法によって成形してグリーンシートを作製し、これを所定の形状に打抜き、切断した後、セッター上で焼成して製造される。

## 【0005】

このグリーンシートは、バインダー等の有機成分を含んでいることから、柔軟性・可撓性があり、その表面は成形・切断・焼成等の取り扱いの際に異物やゴミが付着し、また汚れやキズなどが生じやすい。

## 【0006】

そして、この異物やキズなどはセラミックシートの機械的強度を弱めるとともに強度のばらつきの原因となり、その表面全体にわたり均一な品質を有するセラミックシートのためには大きな問題となる。

## 【0007】

特に、セラミックシートがジルコニアシートの場合、それを燃料電池の固体電解質として使用する際には、ジルコニアシートは約800℃～1000℃の高温で少なくとも $10\text{ g/cm}^2$ の荷重がかかった状態で長時間使用されることが多く、表面の異物・キズなどは、その機械的強度や強度のばらつきを示すワイブル係数に大きく影響する。なかでも、面積が $100\text{ cm}^2$ 以上で厚さが0.3mm以下の薄膜ジルコニアシートでは、異物・キズなどが起点になってシートにクラックが生じて発電特性が低下する問題がある。また、シートに異物が存在すると

、異物自体によって、あるいは長時間高温に曝されることによってジルコニア成分と異物との間で固相反応を起り、新たに生成した成分によって導電性が低下するとともに、場合によっては熱膨張の差異によってシートにクラックが発生する問題がある。

## 【0008】

しかし、キズ・異物などの不良箇所が少なく、表面全体にわたり均一な品質を有するセラミックシートは未だ得られていないのが実状である。例えば、特開昭4-160065号公報には、平均粒子径が5~300μmの無機粉体を含み、且つ片面の表面粗さが10~200μmであるグリーンシートを間挿シートとして用いることにより表面平滑性に優れたセラミック成形体を得る方法が記載されている。

## 【0009】

しかし、この方法によっても、キズ・異物などの不良箇所が少なく、表面全体にわたり均一な品質を有するセラミックシート、特に面積が100cm<sup>2</sup>以上で厚さが0.3mm以下の薄膜ジルコニアシートを得ることはできない。

## 【0010】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的の一つは、異物・キズなどの不良箇所が少なく、表面全体にわたり均一な品質を有するセラミックシート、特に燃料電池の固体電解質として使用される薄膜ジルコニアシートを提供することにある。

## 【0011】

本発明の他の目的は、グリーンシートをセッター上で焼成する際にキズなどの不良箇所の発生を効果的に防止して、上記のようなセラミックシートを製造するのに好適な方法を提供することにある。

## 【0012】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、銳意検討の結果、次の知見を得た。

## 【0013】

(1) グリーンシートをセッター上で焼成する際に、有機バインダーが分解除去

される温度域およびセラミック粉体が焼結する温度域でセラミック粒子が収縮や移動することにより、グリーンシートとセッターに摩擦が生じてグリーンシート表面にキズなどの不良箇所が発生する。また、焼成炉中には炉内雰囲気ガスの対流などにより異物粒子・ゴム等が飛散しており、これらがグリーンシートに落下若しくは付着することにより、グリーンシート表面に異物などの不良箇所が発生する。

## 【0014】

(2) 少なくとも上記(1)の理由によって生じるグリーンシート表面のキズなどの不良箇所は、平均粒子径が $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上で $5\text{ }\mu\text{m}$ 未満の球状セラミック粒子を含むグリーンシートまたはその仮焼体を、グリーンシートとセッターとの間にスペーサーとして間挿させ、また、グリーンシートの上にカバーとして直接載置することにより効果的に防止できる。そして、このような手段を講ずることにより異物・キズなどの不良箇所が少なく、表面全体にわたり均一な品質を有するセラミックシートが得られる。

## 【0015】

本発明は上記知見に基づいて完成されたものである。

## 【0016】

すなわち、本発明は、照明光によるCCDカメラ画像取り込みと画像処理が可能なセラミックプレート検査機を用いてセラミックシートの不良箇所を検出するときに、該検査機で検出される不良箇所の数が画像処理で分割した1画面単位であるシートの $30\text{ mm}^2$ 平方の各領域で5点以下であるセラミックシートである。

また、本発明は、グリーンシートをセッターに載置して焼成するに当たり、グリーンシートとセッターとの間およびグリーンシートの上に、平均粒子径が $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上で $5\text{ }\mu\text{m}$ 未満の球状セラミック粒子を含むグリーンシートまたはその仮焼体を設けるセラミックシートの製造方法である。

## 【0017】

## 【発明の実施の形態】

本発明の「不良箇所」とは、面積が $0.1\text{ mm}^2$ 以上であり、セラミックシートの表面またはその内部に存在する異物、セラミックシートの表面に存在するキ

ズ、及びセラミックシートの表面に付着した汚れであって水、エタノール、アセトンまたはトルエン等の溶剤によって除去できないもの意味する。上記異物とは、グリーンシートの作製に用いた出発原料以外の物質に由来するものであって、具体的には出発原料中に含まれている不純物や炉内に存在し焼成中に付着する、鉄、コバルト、ニッケル、銅、マンガン等の遷移金属、アルミニウム、シリカ、ホウ素、アルカリ金属、アルカリ土類金属やそれらの酸化物などを挙げることができる。

#### 【0018】

上記キズとは、ひっかきによる線状、鎖線状もしくは針でつづいたような点状、円状などの形状を有するものである。

#### 【0019】

上記不良箇所の数は下記の方法によって測定する。

#### 【0020】

セラミックシート表面の照度が2000~8000ルクス、好ましくは3000~6000ルクスになるようにハロゲン灯または蛍光灯の透過照明光を調整する。この時、透過光により浮かび上がった異物・キズ・汚れ等の不良箇所を、好ましくは300000画素以上のCCDカメラに画像を取り込み、画像処理装置で画像処理して、CRTに不良箇所の位置、数を表示するセラミックプレート検査機を用いてセラミックシートの不良箇所の位置・数を検出する。

#### 【0021】

その測定範囲はセラミックシート全面にわたるが、シート画像処理で分割した1画面単位が30mm<sup>2</sup>であり、セラミックシート全面をこの領域(30mm×30mm)に分割して、それぞれの領域で不良箇所の数をカウントする。シートの寸法や形状によっては(たとえば円形の場合)30mm<sup>2</sup>の未満の区画が生じるときには、この30mm<sup>2</sup>未満の区画も1区画とする。

#### 【0022】

100mm角のセラミックシートの30mm<sup>2</sup>の区画に分割する具体例の一つを図1に示す。

## 【0023】

本発明のセラミックシートは、その表面を30mm平方の区画に分割したとき、各区画に存在する不良箇所の数が5以下、好ましくは3以下、さらに好ましくは2以下のものである。したがって、本発明のセラミックシートは、その機械的強度に関し、表面全体にわたり均一な品質を有するものである。

## 【0024】

本発明のセラミックシートの厚さについては特に制限はないが0.01~1mmであり、寸法も特に制限はないが実際上使用されている25mm角(25mm $\phi$ )から300mm角(300mm $\phi$ )である。また、本発明のセラミックシートの形状には特に制限はなく、正方形、長方形、短冊状、円形、橢円形などのいずれでもよく、更にこれら形状に円形、橢円形などの穴をあけたものでも良い。

本発明のセラミックシートの例としては、燃料電池用の固体電解質となる希土類元素酸化物やアルカリ土類元素酸化物で安定化されたジルコニア等の材料からなるシート、センサー基板やカッター基板、電子回路用厚膜基板や薄膜基板、放電基板やその他各種基板、焼成用セッターや敷き板等として使用される主成分が酸化アルミニウム(アルミナ)、窒化アルミニウム、珪素、ジルコニア等の材料からなるシートなどがあるが、好適な例としては厚さが0.3mm以下、好ましくは0.1mm以下、寸法が100mm角(100mm $\phi$ )以上の固体電解質に使用されるジルコニアシートである。

## 【0025】

これらセラミックシートの原料となる粉末は、平均粒子径が0.1~0.8μm、90体積%の粒子径が2μm以下の粉末、より好ましくは平均粒子径が0.1~0.5μm、90容量%の粒子径が1.5μm以下の粉末を用いることによって、巨大粒子を少なくして均一なシート表面になるように調整されていることが好ましい。

## 【0026】

上記のセラミック粉体を用いて現在一般に用いられている方法によりグリーンシートを作製し、これを所定の形状に切断した後焼成してセラミックシートを製造する場合、その表面を30mm平方の区画に分割したとき、不良箇所の数が5

を越える区画のある場合があるので、本発明のセラミックシートを製造するには、グリーンシート前駆体（スラリー）、グリーンシート作製中に異物やゴミの混入を防止するのはもちろんのこと、グリーンシートを焼成する工程での不良箇所の発生を防止することが必要である。

#### 【0027】

本発明のセラミックシートの製造方法としては、例えば（1）グリーンシートをセッターに載置して焼成するに当たり、グリーンシートとセッターとの間およびグリーンシートの上に、平均粒子径が $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上で $5\text{ }\mu\text{m}$ 未満の球状セラミック粒子を含む層を設ける方法、（2）グリーンシートをセッターに載置して焼成するに当たり、グリーンシートとセッターとの間およびグリーンシートの上に、平均粒子径が $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上で $5\text{ }\mu\text{m}$ 未満の球状セラミック粒子を含むグリーンシートまたはその仮焼体を設ける方法等が挙げられる。

#### 【0028】

（1）の方法は、スペーサとして、平均粒子径が $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上で $5\text{ }\mu\text{m}$ 未満の球状セラミック粒子の層をグリーンシートとセッターとの間およびグリーンシートの上に設けるものである。上記球状セラミック粒子のなかでも、平均粒子径が $0.3\sim 3\text{ }\mu\text{m}$ で、平均粒子径の±80%の範囲にある粒子径を有する粒子が占める割合が全粒子の90重量%以上である球状セラミック粒子が好適に用いられる。

#### 【0029】

層の厚さは、セッターの表面の形状などが焼成処理するグリーンシートに影響を及ぼさない範囲内で最小の厚さが好ましいが、一般的には焼成処理するグリーンシートの厚さの±50%の範囲内の厚さに調整することが好ましい。

#### 【0030】

球状セラミック粒子の材質については特に制限はないが、焼成処理するグリーンシートの調製に用いたセラミック粒子と同一のものが好適に用いられる。

#### 【0031】

本発明のセラミックシートの製造方法としては、グリーンシートを焼成する工程で不良箇所の発生を効果的に防止できる点で、（2）の方法にあたる後記の本

発明の方法が好適である。

### 【0032】

以下に、本発明の方法について詳しく説明する。

### 【0033】

本発明の方法は、スペーサーとして、平均粒子径が0.1μm以上で5μm未満の球状セラミック粒子を含むグリーンシートまたはその仮焼体を、焼成処理するグリーンシートとセッターとの間に間挿させ、また、カバーとして、平均粒子径が0.1μm以上で5μm未満の球状セラミック粒子を含むグリーンシートまたはその仮焼体を、焼成処理するグリーンシートの上に直接載置するものである。また、セッターと焼成処理するグリーンシートとの間に摩擦低減のために平均粒子径が0.1μm以上で5μm未満の球状セラミック粒子を敷き粉としてひくことも可能である。

### 【0034】

この「仮焼体」とは、平均粒子径が0.1μm以上で5μm未満の球状セラミック粒子を含むグリーンシート（以下、焼成処理するグリーンシートと区別するために、スペーサー用グリーンシートおよびカバー用グリーンシートを「スペーサー用グリーンシート」と「カバー用グリーンシート」という。）をその焼結温度よりも低い温度、例えば50～300℃低い温度で焼成して多孔質にしたものである。これによって、分解ガスが飛散しやすくなると共に、嵩密度が低くなつてグリーンシート焼結時に摩擦が大きくなるのを防ぐ作用を有しているものである。

### 【0035】

上記平均粒子径が0.1μm以上で5μm未満の球状セラミック粒子は、市販のジルコニア球形粒子やアルミナ球形粒子を使用でき、また、特開平1-103904号公報に記載のように、硝酸ジルコニウムのような無機金属塩を尿素等で加水分解し、限外濾過で濃縮洗浄して得たジルコニアゾルに界面活性剤の存在下に水不溶性ないし水難溶性の有機溶剤と混合してW/O型ゾルエマルジョンを調製し、次いで塩基性物質を混合してゾルをゲル化させて球状ゲルを得、この球状ゲルを加熱してゲル中の水を有機溶媒との混合物として系外に除去して製造した

ジルコニア球状粒子を使用することができる。本発明では、球状粒子の平均粒子径は0.1μm以上5μm未満の範囲であり、0.1μm未満ではハンドリングが難しく、5μm以上では焼成時にシート表面にキズをつけやすく好ましくない。

#### 【0036】

また、上記スペーサー用グリーンシートは、特開昭63-277546号公報に記載のように、平均粒子径が0.1μm以上で5μm未満のアルミナまたはジルコニアからなる球状セラミック粒子を用いることを除けば通常のグリーンシート作製に一般に用いられている、ないしは使用できることが知られている方法によって調製することができる。

#### 【0037】

また、上記スペーサー用仮焼体は、球状粒子がアルミナ質の場合は、その粒子の理論焼結体密度の98%以上になる温度（約1600℃）より50～200℃低い温度で仮焼して得ることができる。また、球状粒子がジルコニア質の場合には、その粒子の理論焼結体密度の98%以上になる温度（約1450℃）の100～300℃低い温度で仮焼して得ることができる。

#### 【0038】

上記カバー用グリーンシート、カバー用仮焼体もスペーサー用グリーンシート、スペーサー用仮焼体と同様に製造して得ることができる。スペーサ用グリーンシートおよびカバー用グリーンシートの大きさは焼成処理するグリーンシートと同等またはそれより大きくする必要があり、またスペーサ用グリーンシートの厚さはセッターの表面形状などが焼成処理するグリーンシートに影響を及ぼさない最小の厚さが好ましく、またカバー用グリーンシートの厚さはその自重等で焼成処理するグリーンシートに影響を及ぼさない最小の厚さが好ましく、一般的にはそれぞれ焼成処理するグリーンシートの±50%の範囲に調整する。

#### 【0039】

なお、スペーサー用グリーンシートおよびカバー用グリーンシートの表面粗さは、焼成処理するグリーンシートの焼結などによる収縮時の滑りをよくするために、焼成処理するグリーンシートに接する面では、そのRa（JIS B-06

01記載の方法により測定)が $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $2\text{ }\mu\text{m}$ にするのがよい。また、スペーサー用仮焼体およびカバー用仮焼体の表面粗さは、多孔質になっているため特定はできないが、焼成処理するグリーンシートの焼結などによる収縮時の滑りをよくするために、焼成処理するグリーンシートに接する面を研磨して使用することも可能である。

## 【0040】

## 【発明の効果】

本発明のセラミックシートは、異物・キズなどの不良箇所が少なく、シート表面全体にわたり均一な品質を有し、機械的強度も高いので工業的にきわめて有用なものである。その特性をいかして、センサー基板やカッター基板、電子回路用厚膜基板や薄膜基板、放熱基板やその他各種基板、焼成用セッターや敷き板等として使用されるセラミックシート、特に、燃料電池用の固体電解質として有用に使用される。

## 【0041】

また、本発明によれば、本発明の異物・キズなどの不良箇所が少なく、表面全体にわたり均一な品質を有し、機械的強度も高いセラミックシートを効率よく製造することができる。

## 【0042】

## 【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。ただし、本実施例に限定されるものではない。

## 【0043】

## 実施例1

焼成処理するジルコニアグリーンシート(A)の作製

14. 8モル%の塩化イットリウムを含むオキシ塩化ジルコニウムの水溶液をアンモニア水に滴下して得られる沈澱を洗浄、乾燥した後、 $1000^{\circ}\text{C}$ で焼成してジルコニア粉体を得た。この粉体をレーザー回析式粒度分布計(島津製作所(株) 製: S A L D - 1100)で測定すると、平均粒子径は $1.5\text{ }\mu\text{m}$ であり、90体積%の粒子径は $3\text{ }\mu\text{m}$ であった。この粉末に純水に加えて20重量%とし

、ビーズミルを用いて2時間粉碎した後、500℃で減圧乾燥することにより、平均粒子径0.22μm、90体積%の粒子径が0.8μmの8モル%イットリア安定化ジルコニア粉体を得た。

#### 【0044】

この粉体100重量部に、イソブチルメタクリレート単位を79.5重量%と2-エチルヘキシルメタクリレート単位を20重量%、メタクリル酸0.5重量%を含むアクリル系バインダー15重量部、溶剤としてトルエン／酢酸エチル（重量比；2／1）を40重量部、可塑剤としてジブチルフタレート2重量部を加え、ボールミルにより混練してから脱泡・粘度調整して30ポイズのスラリーを得、このスラリーをドクターブレード法によりシート成形して0.25mm厚のジルコニアグリーンシートとした。

#### 【0045】

##### スペーサー用グリーンシート（B）の作製

平均粒子径0.7μmの球状アルミナ粒子100重量部に、イソブチルメタクリレート単位を79.5重量%と2-エチルヘキシルメタクリレート単位を20重量%、メタクリル酸0.5重量%を含むアクリル系バインダー14重量部、溶剤としてトルエン／酢酸エチル（重量比；2／1）を40重量部、可塑剤としてジブチルフタレート2.5重量部を加え、ボールミルにより混練してから脱泡・粘度調整して25ポイズのスラリーを得、このスラリーをドクターブレード法によりシート成形して0.15mm厚のスペーサー用グリーンシートとした。

#### 【0046】

##### カバー用グリーンシート（C）の作製

グリーンシート厚さを0.2mmに調整した以外は、スペーサー用グリーンシートと同様にしてカバー用アルミナグリーンシートを作製した。

#### 【0047】

##### ジルコニアシート（D）の作製

セッターの上に上記スペーサー用グリーンシート（B）を敷き、その上に所定の形状に切断した上記ジルコニアグリーンシート（A）を載せ、さらにその上にカバー用グリーンシート（C）を載せた後、1450℃で焼成して1辺が100

mm角、厚さ0.2mmの8%イットリア安定化ジルコニアシートを得た。

#### 【0048】

##### ジルコニアシート(D)の不良箇所の位置・数の測定

ジルコニアシート(D)をSONY(株)製CCDカメラ[タイプ; XC-7500、有効画素数; 659(H)×494(V)]、画像処理装置; ホストコンピューターなどを搭載したミノルタ(株)製セラミックプレート検査機の蛍光灯面照明付き試料台の上に上記の1辺が100角のジルコニアシート(D)を置いて、シート表面の照度が4500ルクスになるように透過光量を調整した。

#### 【0049】

図1にしめしたように、このジルコニアシートを30mm平方の領域ごとに上記検査機で検査して、これを区画Aa、Ab・・・Ddの計16区画について検査し、不良箇所の数をカウントした。結果を表1に示した。

#### 【0050】

##### ジルコニアシート(D)の曲げ強度試験・ワイブル係数計算

上記と同様にしてジルコニアシート(D)10枚を用いて、JIS R-1601に準拠して4点曲げ強度を測定し、またその結果に基づいてワイブル係数を算出した。

#### 【0051】

##### (曲げ強度試験)

シート全面の強度を得るために、図2に示すように下部支点間の距離を80mm、上部荷重支点間の距離を60mmとし、各支点は8mmφ長さ120mmのステンレス棒として、上記荷重点間にかごを置き、そのかごの中に1mmφの鉛玉を入れてシートに荷重をかけ、破損したところでシートにかった荷重を測定し曲げ強度を計算した。

#### 【0052】

##### (ワイブル係数)

上記試験の荷重値からN数10としてワイブル係数を算出し、結果を表2に示した。

## 【0053】

ジルコニアシート（D）の耐荷重負荷試験

電気炉中に図3のようにジルコニアシート（D）を20枚重ね、その上に5kg相当のアルミナ板を載せて  $50\text{ g/cm}^2$  の荷重がかった状態で1000℃で100時間保持して高温条件下での荷重負荷試験した。

## 【0054】

結果は、シートが割れたか、クラックが入ったかを目視とカラーチェックで判定し、結果を表2に示した。

## 【0055】

## 比較例1

実施例1において、スペーサー用グリーンシート、カバー用グリーンシートを、用いなかった以外は実施例1と同様にして比較用ジルコニアシート（E）を作製した。このジルコニアシート（E）について、上記ジルコニアシート（D）と同様に不良箇所の数、ワイブル係数、荷重負荷試験をし、その結果を表2に示した。

【0056】

【表1】

区画	実施例1	比較例1
A a	2	5
A b	0	2
A c	1	1
A d	1	1
B a	3	2
B b	0	0
B c	1	1
B d	3	7
C a	2	1
C b	1	0
C c	0	3
C d	2	6
D a	1	6
D b	1	0
D c	2	8
D d	3	3

【0057】

【表2】

	実施例1	比較例1
30mm×30mm 区画に不良箇所が5 以上ある区画の数	0	4
曲げ強度	24	18
ワイブル係数	1.3	8
耐荷重付加試験 割れ・クラックス 発生数 (20枚中)	3枚	7枚

## 【図面の簡単な説明】

【図1】 100mm角のセラミックシートの30mm平方の区画に分割する具体例の一つを示す。

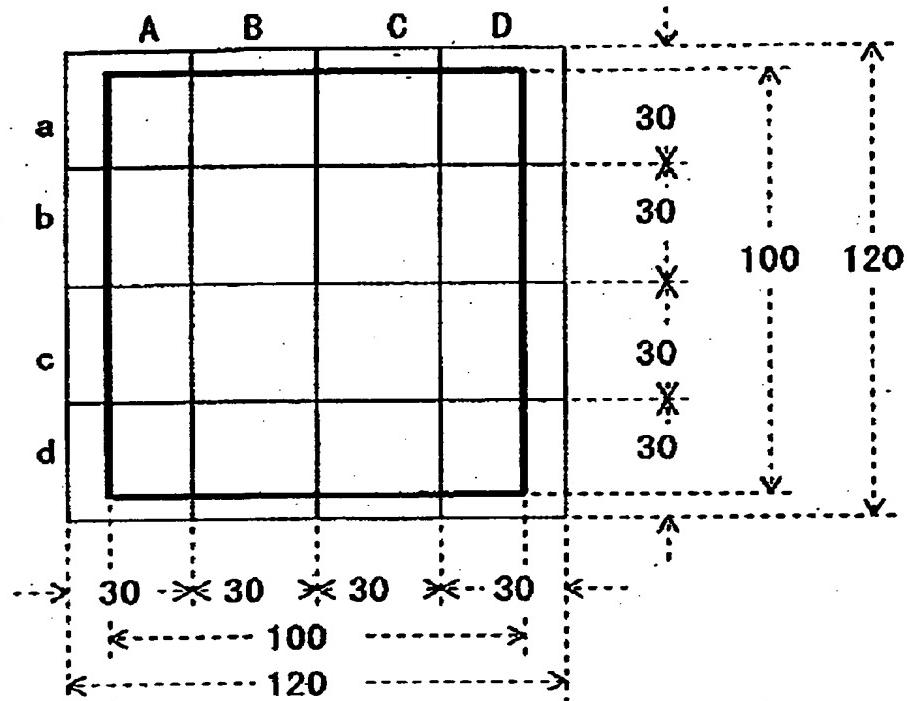
【図2】 ジルコニアシートの曲げ強度の測定に用いた装置の説明図である。

【図3】 ジルコニアシートの耐荷重負荷試験に用いた装置の説明図である。

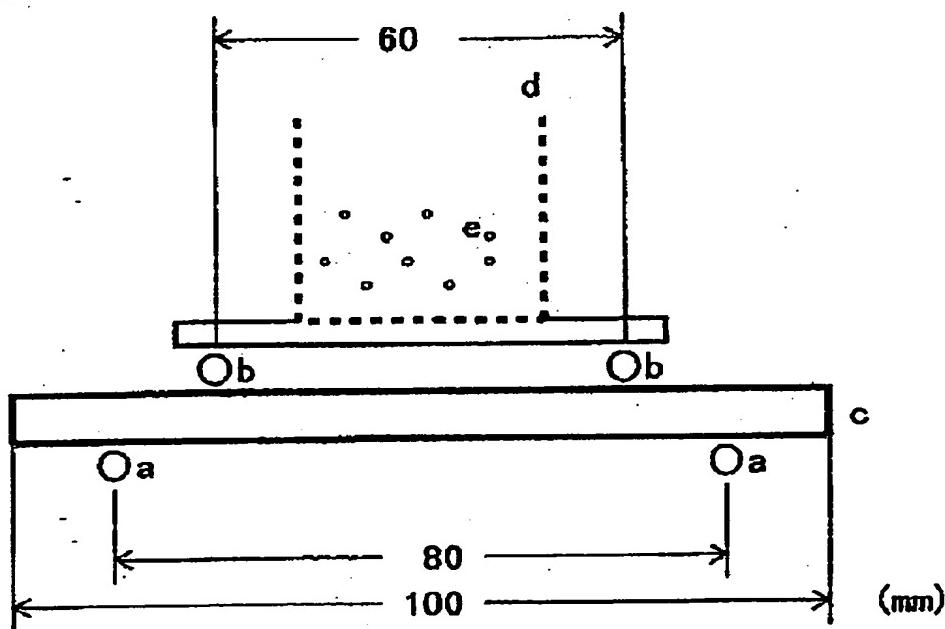
- a 上部荷重支点
- b 下部支点
- c ジルコニアシート
- d かご
- e 鉛玉
- f アルミナ板
- g アルミナセッター

【書類名】 図面

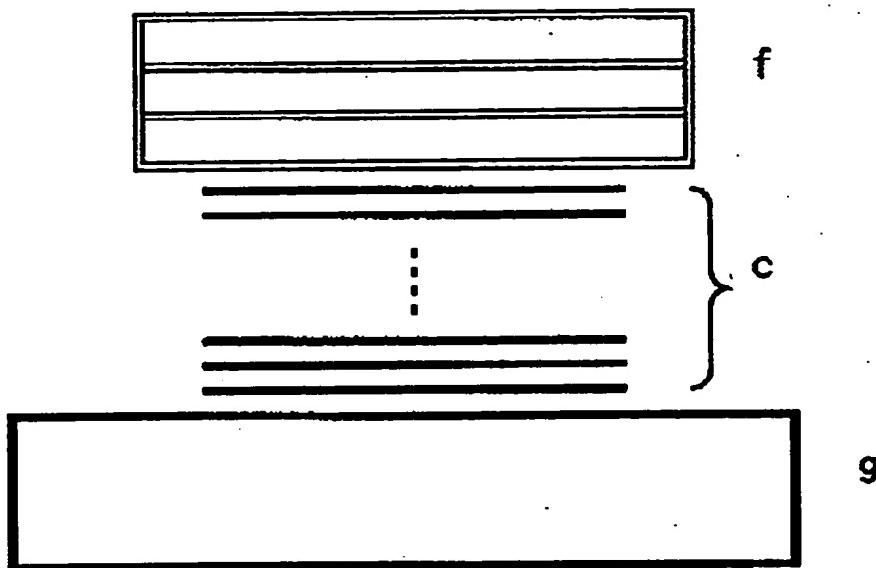
【図1】



【図2】



【図3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 異物・キズなどの不良箇所が少なく、表面全体にわたり均一な品質を有するセラミックシート、特に燃料電池の固体電解質として使用される薄膜ジルコニアシート、およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 照明光によるCCDカメラ画像取り込みと画像処理が可能なセラミックプレート検査機を用いてセラミックシートの不良箇所を検出するときに、該検査機で検出される不良箇所の数が画像処理で分割した1画面単位であるシートの30mm<sup>2</sup>平方の各領域で5点以下であるセラミックシート。このセラミックシートは、グリーンシートをセッターに載置して焼成するに当たり、グリーンシートとセッターとの間およびグリーンシートの上に、平均粒子径が0.1μm以上で5μm未満の球状セラミック粒子を含むグリーンシートまたはその仮焼体を設けることによって製造される。

【選択図】 なし

【書類名】 職権訂正データ  
【訂正書類】 特許願

〈認定情報・付加情報〉

【特許出願人】 申請人 000004628  
【識別番号】  
【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号  
【氏名又は名称】 株式会社日本触媒

出願人履歴情報

識別番号 [00004628]

1. 変更年月日 1991年 6月11日

[変更理由] 名称変更

住 所 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

氏 名 株式会社日本触媒

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**